

Doc. 1-1 on ss 8 from WPIL using MAX

©Derwent Information

Prepn. of solid ester-quats with better emulsifying power - by quaternising fatty acid triethanolamine ester(s) in presence of defined nonionic emulsifiers, and use in cosmetics

Patent Number : DE4335782

International patents classification : C07C-213/06 C07C-217/08 C07C-219/06 A61K-007/06 B01F-017/16 B01F-017/38 B01F-017/42 B01F-017/56 C07C-213/02 C07C-219/04 C07C-219/08

• Abstract :

DE4335782 C Solid esterquats (I) are prepd. by quaternising fatty acid triethanolamine esters of formula (II) with alkylating agents, in the presence of nonionic emulsifiers comprising (a) alkyl- and/or alkenyl-oligoglycosides, (b) fatty acid-N-alkylpolyhydroxyalkylamides, (c) partial glyceride polyglycol ethers and/or (d) polyols. (In (II) RICO = 6-22C (un)satd. acyl gp.; R2,R3 = H or RICO and m+n+p = 0-10). Emulsions contg. 30-95 wt.% of (I) and 70-5% of the emulsifiers (a), (b), (c) and/or (d) are claimed.

USE/ADVANTAGE - (I) are used in prepn. of cosmetics (claimed), e.g. for care of the hair. (I) have better emulsifying power (claimed). They are free from solvents, esp. alcohols, and are easily dispersed in water to give stable solns. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE4335782 C1 19940728 DW1994-28 C07C-219/06 6p * AP: 1993DE-4335782 19931020
WO9421592 A1 19940929 DW1994-39 C07C-213/06 Ger 24p
AP: 1993WO-EP03150 19931110 DSNW: JP US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE
EP-689531 A1 19960103 DW1996-06 C07C-213/06 Ger FD:
Based on WO9421592 AP: 1993WO-EP03150 19931110; 1994EP-0900123 19931110 DSR: DE ES FR
JP08507537 W 19960813 DW1997-02 C07C-217/08 16p FD:
Based on WO9421592 AP: 1993WO-EP03150 19931110; 1994JP-0520554 19931110
EP-689531 B1 19980729 DW1998-34 C07C-213/06 Ger FD:
Based on WO9421592 AP: 1993WO-EP03150 19931110; 1994EP-0900123 19931110 DSR: DE ES FR
DE59308832 G 19980903 DW1998-41 C07C-213/06 FD: Based on EP-689531; Based on WO9421592 AP: 1993DE-5008832 19931110; 1993WO-EP03150 19931110; 1994EP-0900123 19931110
ES2119146 T3 19981001 DW1998-48 C07C-213/06 FD: Based on EP-689531 AP: 1994EP-0900123 19931110
Priority n° : 1993DE-4335782 19931020; 1993DE-4308794 19930318
Covered countries : 18
Publications count : 7
Cited patents : DE4138630; EP---8839; WO9101295

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA (PULC-) PULCRA SA
Inventor(s) : BEHLER A; BIGORRA LLOSAS J; FABRY B; PI R; PRAT QUERALT E

• Accession codes :

Accession N° : 1994-226433 [28]
Related Acc. N° : 1994-110611
Sec. Acc. n° CPI : C1994-103759

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A12-W12C D08-B03
E07-A02D E07-A02H E10-A22D E10-D03C E10-E04H E10-E04M3
Derwent Classes : A96 D21 E16

• Update codes :

Basic update code : 1994-28
Equiv. update code : 1994-39; 1996-06; 1998-34; 1998-41; 1998-48

THIS PAGE BLANK (USPTO)

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 43 35 782 C 1

51 Int. Cl.⁵:
C07 C 219/06
// C07C 217/28,
219/06,233/18,69/33,
69/30,31/18

21 Aktenzeichen: P 43 35 782.2-44
22 Anmeldetag: 20. 10. 93
43 Offenlegungstag: —
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 28. 7. 94

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE; Pulcra S.A.,
Barcelona, ES

74 Vertreter:

Fabry, B., Dr., 40589 Düsseldorf; Wolff, M., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing., Pat.-Ass., 40597 Düsseldorf; Mathes, N.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Ass., 42113 Wuppertal

72 Erfinder:

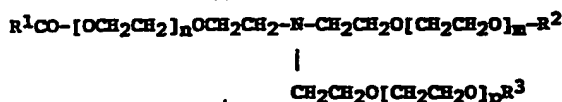
Behler, Ansgar, Dr., 46240 Bottrop, DE; Fabry, Bernd,
Dr., 41352 Korschenbroich, DE; Pi, Rafael, Dr.,
Granollers, ES; Bigorra Llosas, Joaquim, Dr.,
Sabadell, ES; Prat Queralt, Ester, Dr., Barcelona, ES

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 41 38 630 A1
DE 35 27 974 A1

54 Verfahren zur Herstellung fester Esterquats mit verbessertem Emulgiervermögen

57 Feste Esterquats mit verbessertem Emulgiervermögen in
Wasser werden erhalten, indem man Fettsäuretriethanol-
aminester der Formel (I)



in der R¹CO für einen gesättigten und/oder ungesättigten
Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² und R³ unabhän-
gig voneinander für Wasserstoff oder R¹CO und n, m und p
in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 10 steht, in Gegenwart
von nichtionischen Emulgatoren ausgewählt aus der Gruppe,
die gebildet wird von

- a) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden,
- b) Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden,
- c) Partialglyceridpolyglycolethern und/oder
- d) Polyolverbindungen,

in an sich bekannter Weise mit Alkylierungsmitteln quater-
niert. Die Produkte eignen sich beispielsweise zur Herstel-
lung von kosmetischen Produkten, wie etwa Haarpflegemit-
teln.

DE 43 35 782 C 1

DE 43 35 782 C 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft feste Esterquats mit verbessertem Emulgiervermögen, die man erhält, indem man Fettsäuretriethanolaminester in Gegenwart von ausgewählten nichtionischen Emulgatoren quaterniert, Emulsionen, die diese Esterquats enthalten sowie die Verwendung der genannten Esterquats zur Herstellung von kosmetischen Produkten.

Stand der Technik

Schädigungen der Haarstruktur sind die Folge häufigen Bleichens, Dauerwellens, Färbens, starker UV-Belastung, Waschens der Haare mit entfettenden Tensiden sowie das Ergebnis einer normalen Alterung. Das Haar wird spröde und verliert seinen Glanz. Des weiteren findet beim Kämmen des Haares eine elektrostatische Aufladung statt, während die aufgeraute Haaroberfläche Anlaß zu Verfilzungen und Verknotungen des Haares gibt und auf diese Weise das Kämmen erschwert. Haarpflegemittel mit einer kämmbarkeitsverbessernden Wirkung haben daher erhebliche Bedeutung auf dem Kosmetikmarkt erlangt. Derartige Mittel können beispielsweise in Form einer Spülung, eines Aerosol-Schaums oder auch in Form von Emulsionen (Creme-Rinses) nach der Haarwäsche im noch nassen Haar verteilt und entweder nach einigen Minuten Einwirkungszeit ausgespült oder auf dem Haar belassen werden.

Als Wirkstoffe zur Verbesserung der Haarstruktur haben sich kationische Tenside, insbesondere quaternäre Ammoniumverbindungen wie beispielsweise Distearyläthylmethylammoniumchlorid (DSDMAC) alleine oder in Kombination mit verschiedenen wachsartigen Zusätzen, wie Kohlenwasserstoffen, Fettalkoholen oder Fettsäureestern bewährt [Parf.Kosm. 56, 157 (1975)]. Von Nachteil ist hierbei jedoch, daß die genannten Kationenside eine unzureichende biologische Abbaubarkeit aufweisen und somit bei Eintragung in Oberflächengewässer im Laufe der Zeit die Funktionsfähigkeit aquatischer Lebensgemeinschaften beeinträchtigen können.

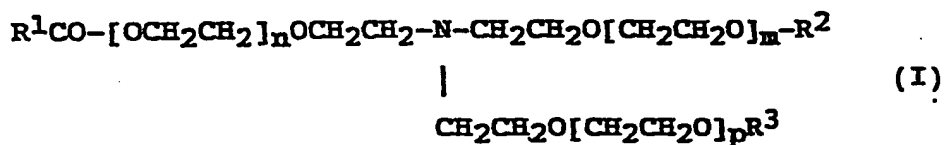
Aus der Deutschen Patentanmeldung DE-A1 35 27 974 sind darüber hinaus Ester des Betains mit Fettalkoholen oder Fettalkoholpolyglycolethern für den Einsatz in sauren Haarpflegemitteln bekannt. Die Betainester weisen zwar eine hohe ökotoxikologische Verträglichkeit auf, sind jedoch im Hinblick auf Kämmbarkeitsverbesserung, Antistatik, Griff und Ausspülverhalten unbefriedigend und zudem im sauren Bereich nicht hydrolysestabil.

In der älteren Deutschen Patentanmeldung DE-A1 41 38 630 hat die Anmelderin bereits vorgeschlagen, als kationische Tenside quaternierte Fettsäuretriethanolaminester-Salze, sogenannte "Esterquats", in sauren Haarpflegemitteln einzusetzen. In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, daß sowohl die Emulgiierbarkeit dieser Produkte in Wasser, als auch ihre Lagerstabilität nicht immer voll zufriedenstellend ist.

Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, ein Verfahren zur Herstellung von Esterquats mit verbesserter Emulgiierbarkeit in Wasser und höherer Lagerbeständigkeit zu entwickeln, die sich mit Vorteil in Haarpflegemitteln einsetzen lassen.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung fester Esterquats mit verbessertem Emulgiervermögen, bei dem man Fettsäuretriethanolaminester der Formel (I),



in der R^1CO für einen gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R^1CO und n , m und p in Sinne für 0 oder Zahlen von 1 bis 10 steht, in Gegenwart von nichtionischen Emulgatoren ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von

- a) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden,
- b) Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden,
- c) Partialglyceridpolyglycolethern und/oder
- d) Polyolverbindungen,

in an sich bekannter Weise mit Alkylierungsmitteln quaterniert.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich die Quaternierung von Fettsäuretriethanolaminestern auch in Gegenwart der genannten Emulgatoren durchführen läßt. Auf diese Weise werden lösemittelfreie, insbesondere alkoholfreie, feste Esterquats erhalten, die sich leicht in Wasser dispergieren lassen. Die Erfindung schließt die Erkenntnis ein, daß der nachträgliche Zusatz der genannten Emulgatoren zu nach konventionellen Verfahren hergestellten Esterquats das Emulgiervermögen nicht oder nur sehr geringfügig verbessert. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die wäßrigen Lösungen der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Esterquats

besonders lagerstabil sind, d. h., auch bei längerer Lagerung homogen bleiben und eine konstante Viskosität aufweisen. Nach Auflösen der erfindungsgemäßen Produkte in Wasser und pH-Werteinstellung werden beispielsweise unmittelbar Haarpflegemittel mit ausgezeichneten anwendungstechnischen Eigenschaften erhalten.

Esterquats und Fettsäuretriethanolaminester

Esterquats stellen eine bekannte Gruppe kationischer Tenside dar, die üblicherweise durch Veresterung von Triethanolamin bzw. Triethanolaminpolyglycolethern mit Fettsäuren und nachfolgende Quaternierung in organischen Lösungsmitteln erhalten werden. Herstellung und Eigenschaften der Esterquats sind beispielsweise in der WO 91/01 295 (Henkel) sowie den Übersichtsartikeln von O. Ponsati in C.R. CED-Kongreß, Barcelona, 167 (1992) und R. Puchta in C.R. CID-Kongreß, Sitges, 59 (1993) beschrieben.

Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen als Ausgangsstoffe für die Herstellung der Esterquats Fettsäuretriethanolaminester der Formel (I) in Betracht, die vorzugsweise technische Mono-/Di-/Triester-Gemische darstellen, bei denen der Veresterungsgrad im Bereich von 1,2 bis 2,5, insbesondere 1,5 bis 1,9 liegt. Besonders bevorzugt sind Ester, die sich von technischen $C_{12/18}$ - bzw. $C_{16/18}$ -Fettsäuren, wie beispielsweise Palmfettsäure, Kokosfettsäure oder Talgfettsäure ableiten und eine Iodzahl im Bereich zwischen 0 und 40 aufweisen können.

Emulgatoren

a) Als Emulgatoren kommen beispielsweise Alkyl- und Alkenyloligoglykoside der Formel (I) in Betracht,



in der R^4 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Hierbei handelt es sich um bekannte Stoffe, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Schriften EP-A1-0 301 298 und WO 90/3977 verwiesen.

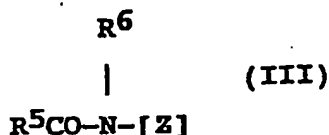
Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside.

Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (II) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^4 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese anfallen. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C_8 — C_{10} ($DP = 1$ bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C_8 — C_{18} -Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C_{12} -Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer $C_9/11$ -Oxoalkohole ($DP = 1$ bis 3).

Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R^4 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem $C_{12/14}$ -Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

b) Als weitere Gruppe von Emulgatoren kommen Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylacide der Formel (III) in Frage,

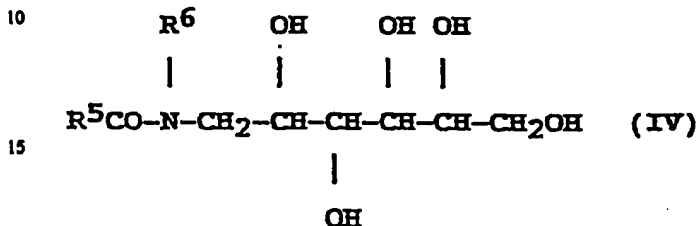


in der R^5CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^6 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

Bei den Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkano-

lamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften 1 985 424, 2 016 962 und 2 703 798 sowie die Internationale Patentanmeldung WO 92/06984 verwiesen. Eine Übersicht zu diesem Thema von H. Kelkenberg findet sich in Tens. Surf. Det. 25, 8 (1988).

- 5 Vorzugsweise leiten sich die Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Die bevorzugten Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide stellen daher Fettsäure-N-alkylglucamide dar, wie sie durch die Formel (IV) wiedergegeben werden:



- 20 Vorzugsweise werden als Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamide Glucamide der Formel (IV) eingesetzt, in der R^6 für Wasserstoff oder eine Amingruppe steht und R^5CO für den Acylrest der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Eruca-
- 25 säure bzw. derer technischer Mischungen steht. Besonders bevorzugt sind Fettsäure-N-alkylglucamide der Formel (IV), die durch reduktive Aminierung von Glucose mit Methylamin und anschließende Acylierung mit Laurinsäure oder $C_{12/14}$ -Kokosfettsäure bzw. einem entsprechenden Derivat erhalten werden. Weiterhin können sich die Polyhydroxyalkylamide auch von Maltose und Palatinose ableiten.

- c) Als Emulgatoren können ferner auch Partialglyceridpolyglycoether eingesetzt werden. Hierbei handelt es sich beispielsweise um Anlagerungsprodukte von durchschnittlich 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 5 Mol Ethylenoxid an Fettsäuremono- bzw. -diglyceride. Typische Beispiele sind Ethylenoxidaddukte an technische $C_{12/14}$ - bzw. $C_{8/18}$ -Kokosfettsäuremono- bzw. -diglyceride.

- d) Ebenfalls als Emulgatoren sind Polyolverbindungen geeignet, insbesondere Stoffe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxygruppen. Typische Beispiele sind Glycerin, Oligoglycerin mit einem Eigenkondensationsgrad von durchschnittlich 1,5 bis 10, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Trimethylolpropan und/oder Pentaerythrit sowie deren Mono- und Difettsäureester.

- Wie zuvor schon erläutert, besteht der Kern der Erfindung darin, ein leicht emulgierbares Esterquat-Compound zu erzeugen, dem ein Emulgator schon während der Herstellung zugesetzt wird. Abgesehen von den bereits zuvor geschilderten anwendungstechnischen Vorteilen, wird auf diese Weise elegant die ansonsten erforderliche Mitverwendung eines organischen Lösungsmittels in der Quaternierungsstufe umgangen.

- 40 Üblicherweise können die erfindungsgemäßen Esterquats die Emulgatoren in solchen Mengen enthalten, daß ihr Gewichtsanteil 5 bis 70, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% — bezogen auf das Endprodukt — beträgt. Für die Einstellung eines gewünschten Emulgatorgehaltes im Endprodukt ist es erforderlich, die berechnete Menge Emulgator dem Ester vor der Quaternierung zuzusetzen. Die erforderlichen Verhältnisse zu berechnen, bleibt dem Fachmann überlassen, der hierzu nicht erfinderisch tätig werden muß.

Alkylierung

- Die Alkylierung der Fettsäuretriethanolaminester kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Hierzu wird der Ester vorgelegt und mit dem Alkylierungsmittel — das man üblicherweise in äquimolaren Mengen oder leichtem Überschuß einsetzt — bei erhöhten Temperaturen gerührt. Nach Abschluß der Reaktion kann nichtumgesetztes Alkylierungsmittel durch Zugabe einer geringen Menge Aminosäure, vorzugsweise Glycin, zerstört werden. Als Alkylierungsmittel kommen in diesem Zusammenhang Alkylhalogenide, Dialkylsulfate und Ethylenoxid — letzteres in Gegenwart von Dialkylphosphaten — in Betracht.

- 55 Vorzugsweise betrifft das erfindungsgemäße Verfahren methylquaternierte Esterquats in Form ihrer Chloride oder Methylsulfat-Salze sowie Esterquat-Salze, die mit 1 bis 5 Mol Ethylenoxid quaterniert worden sind.

Gewerbliche Anwendbarkeit

- Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Esterquats sind leicht in Wasser emulgierbar. Die Emulsionen sind homogen und lagerbeständig und weisen ausgezeichnete anwendungstechnische Eigenschaften im Hinblick auf die Verbesserung der Kämmbarkeit und die Verminderung der elektrostatischen Aufladung von Haaren auf.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft Emulsionen, enthaltend 30 bis 95 Gew.-% Esterquats und 5 bis 70 Gew.-% Emulgatoren ausgewählt aus der Gruppe, die von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden, Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden, Partialglyceridpolyglycoethern und/oder Polyolverbindungen gebildet wird.

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft schließlich die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen festen Esterquats zur Herstellung von kosmetischen Mitteln, insbesondere Haarpflege-

mitteln, in denen sie in Mengen von 70 bis 100, vorzugsweise 80 bis 90 Gew.-% — bezogen auf den Feststoffgehalt der Mittel — enthalten sein können. Unter Haarpflegemittel sind in diesem Zusammenhang beispielsweise Haarshampoos, Haarspülungen, Haarfestiger, Fönfestiger und dergleichen zu verstehen; vorzugsweise weisen die Mittel einen pH-Wert im Bereich von 3 bis 5, vorzugsweise 3 bis 4 auf.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

Beispiele

I. Herstellungsbeispiele

a) Veresterung. In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Destillationsaufsatz wurden 324 g (1,2 mol) teilgehärtete C_{16/18}-Talgfettsäure (Iodzahl = 40), 149 g (1 mol) Triethanolamin und 1,4 g 50 gew.-%ige unterphosphorige Säure gegeben. Über einen Zeitraum von 4 h wurde die Reaktionsmischung bei einem verminderten Druck von 40 mbar auf eine Temperatur von 160°C erhitzt, bis die Säurezahl unterhalb von 5 lag. Anschließend wurde der rohe Talgfettsäuretriethanolaminester abgekühlt, der Reaktionsansatz entspannt und unter ständigem Rühren innerhalb von 15 min 1 Liter Luft durchgeleitet.

b) Quaternierung. In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler wurde eine Mischung von 70 g (0,155 mol) des Esters aus a) und 7 bis 30 g Emulgator vorgelegt und unter Rühren auf 45°C erhitzt (Gewichtsverhältnis Esterquat : Emulgator = 90 : 10 bis 70 : 30). Innerhalb von 2 h wurden 18,9 g (0,15 mol) Dimethylsulfat zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Mischung weitere 2 h bei 60°C gerührt und nichtumgesetztes DMS durch Zusatz von 0,4 g (0,005 mol) Glycin zerstört. Die wasserfreien Esterquat/Emulgator-Gemische wurden als hellfarbige, wachsartige Massen erhalten, die gegebenenfalls anschließend mechanisch geschuppt wurden.

II. Anwendungstechnische Beispiele

Jeweils 7 g der wasserfreien, festen Esterquats aus I) wurden in 93 g Wasser gelöst und der pH-Wert der Mischungen auf 3,3 eingestellt. Die Emulsionsbildung erfolgte unter schwachem Rühren bei Raumtemperatur. In allen Fällen wurden homogene, kosmetisch elegante Emulsionen erhalten. Die Viskosität der Emulsionen wurde nach 1, 2 und 15 d Lagerung bestimmt (Brookfield RVT, Spindel 2, 25°C, 20 Upm). Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1

Viskositätsmessungen

Bsp.	Emulgator	EQ:EM	Viskosität (mPas)		
			1 d	2 d	15 d
1	Plantaren(R)APG 2000	70:30	25	25	25
2	Kokosglucamid	70:30	30	30	30
3	Cetiol(R) HE	90:10	25	25	25
4	Glycerin	90:10	275	275	275
5	Diglycerin	80:20	180	180	180
6	Ethylenglycol	90:10	290	290	290
7	Trimethylolpropan	75:25	240	240	240
8	Dehymuls(R) E	80:20	200	200	200

Legende: EQ:EM = Gewichtsverhältnis Esterquat : Emulgator

Eingesetzte Substanzen

a) Plantaren® APG 2000 CS UP:

Ca₁₆-Alkyloligoglucoosid (Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG, DP = 1,35);

b) Kokosglucamid:

C_{12/14}-Kokosfettsäure-N-methylglucamid

c) Cetiol® HE:

Anlagerungsprodukt von ca. 4 Mol Ethylenoxid an Kokosfettsäuremono/diglycerid (Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG)

d) Diglycerin:

Statistisches Oligoglyceringemisch mit ca. 43 Gew.-% Diglycerin;

e) Dehymuls® E:

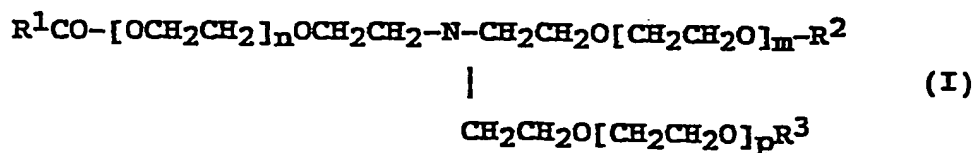
Mischung aus Pentaerythrit-dikokosfettsäureester und Stearylcitrat (Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG)

Vergleichsversuche

Zum Vergleich wurde ein handelsübliches Esterquat (Dehyquart® AU 36, 90 Gew.-%ig in Isopropylalkohol, Fa. Pulcra S.A., Barcelona/ES) zunächst vom Lösungsmittel befreit, anschließend — also nachträglich — mit den genannten Emulgatoren vermischt. In allen Vergleichsversuchen zeigte sich, daß zur Emulsionsbildung eine deutlich höhere Scherleistung erforderlich war. Im Hinblick auf die Viskosität der Vergleichsemulsionen wurden zwar ähnliche Anfangswerte erreicht, jedoch schon nach kurzer Lagerung eine rasche Viskositätsabnahme beobachtet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung fester Esterquats mit verbessertem Emulgiervermögen, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettsäuretriethanolaminester der Formel (I),



in der R¹CO für einen gesättigten und/oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder R¹CO und n, m und p in Summe für 0 oder Zahlen von 1 bis 10 steht, in Gegenwart von nichtionischen Emulgatoren ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von

- a) Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden,
- b) Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden,
- c) Partialglyceridpolyglycolethern und/oder
- d) Polyolverbindungen,

in an sich bekannter Weise mit Alkylierungsmitteln quaterniert.

2. Emulsionen, enthaltend 30 bis 95 Gew.-% Esterquats gemäß Anspruch 1 und 5 bis 70 Gew.-% Emulgatoren ausgewählt aus der Gruppe, die von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden, Fettsäure-N-alkylpolyhydroxyalkylamiden, Partialglyceridpolyglycolethern und/oder Polyolverbindungen gebildet wird.

3. Verwendung von festen Esterquats mit verbessertem Emulgiervermögen nach dem Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von kosmetischen Mitteln.